

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-68298

(P2003-68298A)

(43) 公開日 平成15年3月7日 (2003.3.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テロワード [*] (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 2 9
// H 0 1 M 10/40		10/40	Z 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2001-253916 (P2001-253916)	(71) 出願人	000108030 セイミケミカル株式会社 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号
(22) 出願日	平成13年8月24日 (2001.8.24)	(72) 発明者	数原 学 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号 セイミケミカル株式会社内
		(72) 発明者	三原 卓也 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号 セイミケミカル株式会社内
		(74) 代理人	100083404 弁理士 大原 拓也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム含有遷移金属複合酸化物およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 使用可能な電圧範囲が広く、充放電サイクル耐久性が良好であるとともに、容量が高くかつ安全性の高いリチウム二次電池用正極活物質を得る。

【解決手段】 リチウム二次電池用正極活物質として、一般式 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_y\text{O}_2$ (ただし、 $1.00 \leq x \leq 1.20$, $0.20 \leq x < 0.50$, $0.20 < y \leq 0.45$, $0.20 \leq z \leq 0.50$, $0.001 \leq p \leq 0.05$, かつ、 $x+y+z+p=1$ である。Mは周期表第4(4a)族、第5(5b)族のいずれから選択される金属元素。) で表されるリチウム二次電池正極活物質用のリチウム含有遷移金属複合酸化物をリチウム二次電池の正極活物質に用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $Li_a Ni_x Co_y Mn_z M_p O_2$ (ただし、 $1.00 \leq a \leq 1.20$, $0.20 \leq x < 0.50$, $0.20 \leq y \leq 0.45$, $0.20 \leq z \leq 0.50$, $0.0005 \leq p \leq 0.05$, かつ、 $x+y+z+p=1$ である。Mは周期表第4(4a)族、第5(5b)族のいずれかから選択される金属元素。)で表されることを特徴とするリチウム二次電池正極活性物質用のリチウム含有遷移金属複合化合物。

【請求項2】 $0.30 \leq x \leq 0.40$, $0.25 \leq y \leq 0.35$, $0.30 \leq z \leq 0.42$, $0.002 \leq p \leq 0.02$ であり、上記金属元素MがTi, Nb, Taのいずれかから選択される、金属元素R-3m表面体積造かつ比表面積が $2\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム含有遷移金属複合化合物。

【請求項3】 a軸の格子定数が $2.830 \sim 2.890 \text{ \AA}$ であり、c軸の格子定数が $14.150 \sim 14.290 \text{ \AA}$ であることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウム含有遷移金属複合化合物。

【請求項4】 リチウム含有遷移金属複合化合物からなる粒子において、上記金属元素Mが粒子表面に偏在していることを特徴とする請求項1, 2または3に記載のリチウム含有遷移金属複合化合物。

【請求項5】 請求項1ないし4のいずれか1項に記載のリチウム含有遷移金属複合化合物を製造する方法であって、ニッケル-コバルト-マンガン共沈複合化合物と、リチウム化合物と、金属元素Mからなる化合物とを混合し、この混合物を酸素含有雰囲気下 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ で焼成することを特徴とするリチウム含有遷移金属複合化合物の製造方法。

【請求項6】 上記ニッケル-コバルト-マンガン共沈複合化合物および上記金属元素Mからなる化合物が、酸化物または水酸化物であることを特徴とする請求項5に記載のリチウム含有遷移金属複合化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池の正極活性物質として用いられる改良されたリチウム含有遷移金属複合化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、機器のポータブル化、コードレス化が進むにつれ、小型、軽量でかつ高エネルギー密度を有する非水電解液二次電池に対する期待が高まっている。非水電解液二次電池用の活性物質には、 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMnO_2$ などのリチウムと遷移金属の複合化合物が知られている。

【0003】一般に、非水電解液二次電池に用いられる正極活性物質は、主活性物質であるリチウムにコバルト、ニッケル、マンガンをはじめとする遷移金属を固溶させた

複合化合物からなる。その用いられる遷移金属の種類によって、電気容量、可逆性、作動電圧、安全性などの電極特性が異なる。

【0004】その中でも、特に最近では、安全性が高くかつ安価な材料として、リチウムとニッケルとコバルトとマンガンからなる複合化合物の研究が盛んに行なわれており、これらを正極活性物質に用いて、リチウムを吸蔵、放出することができる炭素材料等の負極活性物質とを組み合わせることに、高電圧、高エネルギー密度の非水電解液二次電池の開発が進められている。

【0005】例えば、 $LiNi_{0.34}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$ のように、コバルトとニッケルとマンガンとを固溶させたR-3m表面体積状複合化合物を正極活性物質に用いた非水電解液二次電池は、 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$ あるいは $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ より安全性が高い特徴があり、かつ、約 155 mAh/g と比較的高い容量密度を達成できるとともに、 $2.7 \sim 4.3\text{ V}$ といった高い電圧域で良好な可逆性を示す。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、電池の内部抵抗が高く、大電流放電特性や低溫放電特性が $LiNiO_2$ あるいは $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ と同様に、 $LiCoO_2$ より劣るという問題がある。

【0007】特開平8-37007号公報には、 $Li_{1-x}Mn_yCo_zNi_{1-(y+z)}O_2$ ($0 < y+z \leq 0.5$) の提案があるが、ニッケルが多いために安全性に乏しく、内部抵抗や大電流放電特性や低溫放電特性が不満足なものであり、さらに共沈原料を用いていないので電池容量の発現が劣る問題があった。

【0008】特開平11-25957号公報には、 $LiCo_{0.5}Mn_{0.5}Ni_{1-(b+c+d)}O_2$ ($0.15 \leq b+c+d \leq 0.50$ であり、金属元素MとしてB, Al, Fe, Ga等) の提案がなされているが、これもニッケルが多いために安全性に乏しく、内部抵抗や大電流放電特性や低溫放電特性が不満足なものであり、共沈原料を用いていないので電池容量の発現が劣る点がある。

【0009】特開平11-307094号公報には、 $LiNi_{1-(b+c+d)}Mn_bCo_cM_dO_2$ (金属元素Mとして1a族、2a族、2b族、3b族、4b族および遷移元素のいずれか) の提案がなされているが、やはり内部抵抗や大電流放電特性や低溫放電特性が不満足なものであり、容量が低い点がある。

【0010】また、特開2001-106534号公報には、固溶/共沈水酸化ニッケルの粒子表面に水酸化物または酸化物が被覆された原料複合金属水酸化物を用いて得られる、例えば $LiNi_{0.6}Co_{0.6}Mn_{0.1}Al_{0.05}O_2$ 等において、アルミニウムを表面に偏在させる提案もあるが、安全性、大電流放電特性および重量当たりの容量は不満足なものであった。

【0011】このように現在までのところ、内部抵抗、大電流放電特性、低溫放電特性それに重量あたり容量、体積あたり容量、充放電サイクル耐久性および安全性のいずれも満足するものは得られていない。

【0012】本発明は、このような課題を解決するためになされたもので、その目的は、内部抵抗、大電流放電特性および低溫放電特性に優れているとともに、重量、体積あたりの容量が高く、しかも充放電サイクル耐久性に優れた高安全性の非水電解液二次電池用正極材料を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明は、一般式 $Li_a Ni_x Co_y Mn_z M_p O_2$ (ただし、 $1.00 \leq a \leq 1.20$, $0.20 \leq x < 0.50$, $0.20 \leq y \leq 0.45$, $0.20 \leq z \leq 0.50$, $0.00 \leq p \leq 0.05$ 、かつ、 $x+y+z+p=1$ である。)で表されることを特徴とするリチウム二次電池正極活物質用のリチウム含有遷移金属複合酸化物(以下、「本発明の複合酸化物」とも言う。)を提供する。

【0014】金属元素Mは、周期表第4(4a)族、第5(5b)族のいずれかの金属元素原子であるのが内部抵抗の低下が図れるので好ましい。金属元素Mの添加量 p は $0.00 \leq p \leq 0.05$ であり、好ましくは $0.00 \leq p \leq 0.02$ である。特に $0.30 \leq x \leq 0.40$, $0.25 \leq y \leq 0.35$, $0.30 \leq z \leq 0.42$ であるのが好ましい。金属元素MがTi, Nb, Taのいずれかから選択されるのが好ましい。

【0015】また、本発明の複合酸化物の比表面積は、 $2m^2/g$ 以下であることが好ましい。比表面積が $2m^2/g$ を超えると、緻密な正極電極層の形成が困難となり容量低下を招くので好ましくない。特に、負極に炭素材料を用いるいわゆるロッキングシェア型のリチウムイオン電池においては、電池容量が経時的に低下するので好ましくない。比表面積は $1m^2/g$ 以下が特に好ましい。

【0016】本発明の複合酸化物は、特に充放電サイクル耐久性の面から、R-3m表面体構造を有する活物質であることが好ましい。さらに、R-3m表面体構造におけるa軸の格子定数が $2.830 \sim 2.890 \text{ \AA}$ (特に、 $2.850 \sim 2.880 \text{ \AA}$)であり、c軸の格子定数が $14.150 \sim 14.290 \text{ \AA}$ (特に、 $14.190 \sim 14.280 \text{ \AA}$)であることが好ましい。格子定数が、この範囲を外れると電池の安全性等が低下するので好ましくない。

【0017】また、本発明は、リチウム含有遷移金属複合酸化物からなる粒子におけるニッケル、コバルトおよびマンガンを対する金属元素Mの存在比が粒子表面に偏在していることを特徴とするリチウム含有遷移金属複合酸化物を提供する。金属元素Mがニッケル、コバルト、

マンガンを均様に存在すると内部抵抗低減効果が乏しくなるので好ましくない。

【0018】リチウム含有遷移金属複合酸化物を合成するために、ニッケル化合物、コバルト化合物およびマンガ化合物を用い、リチウム化合物と金属元素Mからなる化合物を混合し焼成する方法も考えられるが、このようにすると、得られるリチウム含有遷移金属複合酸化物におけるニッケル-コバルト-マンガ元素の均一性が乏しくなる結果、電池性能が発現しがたいので好ましくない。

【0019】本発明の効果を発現させるためには、あらかじめニッケル-コバルト-マンガ複合共沈化合物を原料とし、この原料と、金属元素Mの化合物さらにはリチウム化合物を混合・焼成してリチウム含有遷移金属複合酸化物を合成することが好ましい。

【0020】そのため、本発明は、リチウム含有遷移金属複合酸化物を製造する方法であって、ニッケル-コバルト-マンガ複合共沈化合物と、リチウム化合物と、金属元素Mからなる化合物とを混合し、この混合物を酸素含有雰囲気下 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ で焼成することとを特徴とするリチウム含有遷移金属複合酸化物の製造方法を提供する。

【0021】上記製造方法で用いられるニッケル-コバルト-マンガ複合共沈化合物としては、①ニッケル-コバルト-マンガ複合共沈化合物もしくは共沈複合酸塩水酸化物、または②上記共沈複合水酸化物に酸化剤を作用させて得られるニッケル-コバルト-マンガ複合共沈複合オキシ水酸化物、または③上記共沈複合水酸化物もしくは上記ニッケル-コバルト-マンガ複合共沈複合オキシ水酸化物を焼成して得られるニッケル-コバルト-マンガ複合共沈複合酸化物のいずれかであることが特に好ましい。

【0022】また、本発明は、原料としての上記金属元素Mからなる化合物が、酸化物または水酸化物であることを特徴とするリチウム含有遷移金属複合酸化物の製造方法を提供する。

【0023】

【発明の実施の形態】本発明の複合酸化物は、例えばニッケル-コバルト-マンガ複合共沈複合水酸化物、ニッケル-コバルト-マンガ複合共沈複合オキシ水酸化物あるいはニッケル-コバルト-マンガ複合共沈複合酸化物から選ばれたニッケル-コバルト-マンガ複合共沈化合物粉末と、金属元素Mからなる化合物と、リチウム化合物粉末(好ましくは、水酸化リチウム、炭酸リチウム、酸化リチウム)との混合物を酸素含有雰囲気下で固相焼 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ にて $5 \sim 40$ 時間焼成することにより得られる。

【0024】本発明の複合酸化物の粉末に、アセチレンブラック、黒鉛、ケッチエンブラック等のカーボン系導電材と、結合材とを混合することにより、正極合剤が形

成される。結合材には、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアミド、カルボキシメチルセルロース、アクリル樹脂等が用いられる。本発明の複合酸化物の粉末と導電材と結合材ならびに結合材の溶媒または分散媒からなるスラリーをアルミニウム箔等の正極集電体に塗工・乾燥およびプレス圧延せしめて正極活性物質層を正極集電体上に形成する。

【0025】本発明の複合酸化物を正極活性物質として用いたリチウム電池において、電解質溶液の溶媒としては炭酸エステルが好ましい。炭酸エステルは環状、鎖状、いずれも使用できる。環状炭酸エステルとしてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等が例示される。鎖状炭酸エステルとしてはジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等が例示される。

【0026】上記炭酸エステルを単独でも2種以上を混合して使用してもよい。また、他の溶媒と混合して使用してもよい。また、負極活性物質の材料によっては、鎖状炭酸エステルと環状炭酸エステルを併用すると、放電特性、サイクル耐久性、充放電効率が改良できる場合がある。また、これらの有機溶媒にフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（例えばアトケム社製カイナール）、フッ化ビニリデン-パーフルオロプロピルビニルエーテル共重合体を添加し、下記の溶質を加えることによりゲルポリマー電解質としてもよい。

【0027】溶質としては、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 CF_3CO_2^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等をアニオンとするリチウム塩のいずれか1種以上を使用することが好ましい。上記の電解質溶液またはポリマー電解質は、リチウム塩からなる電解質を上記溶媒または溶媒含有ポリマーに0.2~2.0mol/Lの濃度で添加するのが好ましい。この範囲を逸脱すると、イオン伝導度が低下し、電解質の電気伝導度が低下する。より好ましくは0.5~1.5mol/Lが適定される。セパレータには多孔質ポリエチレン、多孔質プロピレンフィルムが使用される。

【0028】負極活性物質には、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な材料が用いられる。負極活性物質を形成する材料は特に限定されないが、例えばリチウム金属、リチウム合金、炭素材料、周期表14、15族の金属を主体とした酸化物、炭素化合物、炭化ケイ素化合物、酸化ケイ素化合物、硫化チタン、炭化ホウ素化合物等が挙げられる。

【0029】炭素材料としては、様々な熱分解条件下で有機物を熱分解したものでやん造黒鉛、天然黒鉛、土壌黒鉛、膨張黒鉛、鱗片状黒鉛等を使用できる。また、酸化物としては、酸化スズを主体とする化合物が使用できる。負極集電体としては、銅箔、ニッケル箔等が用い

れる。【0030】正極および負極は、活性物質を有機溶媒と混合してスラリーとし、このスラリーを金属箔集電体に塗布、乾燥、プレスして得ることが好ましい。本発明の複合酸化物を用いるリチウム電池の形状に特に制約はない。シート状（いわゆるフィルム状）、折り畳み状、巻回型や底面筒形、ボタン形等が適宜用途に応じて選択される。

【0031】

10 【実施例】次に、本発明の具体的な実施例1~5および比較例1について説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されない。

【0032】《実施例1》硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸マンガンを含む金属硫酸塩水溶液、アンモニア水溶液、苛性ソーダ水溶液をpHが11になるように反応槽内に連続的に供給した。温度は50℃に保持した。反応後、スラリーを濾過・水洗・乾燥して、球状で平均粒径8μmのニッケル-コバルト-マンガン共沈酸化物粉末（ $\text{Ni}/\text{Co}/\text{Mn}$ 原子比=0.34/0.33/0.33）を得た。このニッケル-コバルト-マンガン共沈酸化物粉末を50℃で大気中で焼成・粉碎し、ニッケル-コバルト-マンガン共沈酸化物粉末を得た。このニッケル-コバルト-マンガン共沈酸化物粉末と、酸化二オプ粉末と、水酸化リチウム粉末とを混合し、大気中900℃で焼成・粉碎して平均粒径7μmの $\text{Li}(\text{Ni}_{0.34}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33})\text{O}_{2}$ を合成した。この活性物質粉末のCuKαによるX線回折分析の結果、R-3M菱面体層状岩塩型構造であることが分かった。リットベルト解析により、a軸の格子定数は2.853Å、c軸の格子定数は14.235Åであった。BET法で求めた比表面積は1.5m²/gであった。また、この活性物質粉末の断面についてEPMA（電子線プローブマイクロアナライザー）により、粒子内のニッケル、コバルト、マンガ

30 ニ、二オプについて線分析を行ったところ、ニッケル-コバルト-マンガン相互の比率は一定であったが、二オプは粒子中心部の存在量が少なく、粒子外側の二オプの存在量が多いことが分かった。さらに、オージェ電子分光法により複合酸化物粒子表面から深さ0.1μmまでの二オプ/(ニッケル+コバルト+マンガンの)原子比を求めたところ0.04に定であった。この $\text{Li}(\text{Ni}_{0.34}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33})\text{O}_{2}$ 粉末と、アセチレンブラックと、ポリフッ化ビニリデンとを83/10/7の重量比でN-メチルピロリドンを加えつつボールミル混合し、スラリーとした。このスラリーを厚さ20μmのアルミニウム箔正極集電体上に塗布し、150℃にて乾燥してN-メチルピロリドンを除去した。しかる後に、ロールプレス圧延して正極体を得た。セパレータには厚さ25μmの多孔質ポリエチレンを用い、負極には厚さ300μmの金属

リチウム箔を用い、負極集電体にニッケル箔を使用し、電解液には1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ (1:1)を用いてコインセル2030型をアルゴングローブボックス内で組立てた。そして、25℃の温度雰囲気下で、正極活物質1gにつき30mAで4.3Vまで定電流充電し、正極活物質1gにつき30mAにて2.7Vまで定電流放電して充放電サイクル試験を50回行ない、2回充放電後の放電容量と50回充放電後の放電容量との比率から容量維持率を求めた。その結果、初期容量は156mAh/g、容量維持率は94%であった。また、一方で、このようにして得た $\text{Li}(\text{Ni}_{0.34}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33})_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_2$ 粉末と、アセチレンブラックと、ポリテトラフルオロエチレン粉末とを80/16/4の重量比で混合し、トルエンを添加しつつ混練、乾燥し、厚さ150μmの正極板を製作した。そして、厚さ20μmのアルミニウム箔を正極集電体とし、セパレータには厚さ25μmの多孔質ポリプロピレンを用いた。厚さ500μmの金属リチウム箔を負極に用い、負極集電体にニッケル箔20μmを使用し、電解液には1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ (1:1)を用いてステンレス製簡易密閉セル型電池をアルゴングローブボックス内で組み立てた。この電池を用い、25℃にて正極活物質1gにつき30mAの負荷電流で4.3Vまで充電し、正極活物質1gにつき30mAの負荷電流にて2.5Vまで放電し、再度30mAの負荷電流で4.3Vまで充電し、25℃における10mHz～100kHzにおける交流インピーダンスを測定した。その結果、セルの交流インピーダンスは12.9Ωであった。

【0033】《実施例2》実施例1において、酸化ニオブ粉末の代わりに酸化チタン粉末を添加した他は実施例1と同様にして平均粒径7μmの $\text{Li}(\text{Ni}_{0.34}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33})_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$ 粉末を合成した。リーベルト解析の結果、a軸の格子定数は2.854Å、c軸の格子定数は1.4239Åであった。BET法で求めた比表面積は1.6m²/gであった。また、この活物質粉末の断面についてEPMAにより、粒子内のニッケル、コバルト、マンガン、チタンについて線分析を行ったところ、ニッケル-コバルト-マンガン相互の比率は一定であったが、チタンは粒子中心部の存在量が少なく、粒子外側のチタンの存在量が多いことが分かった。実施例1と同様にして電池性能を評価した結果、初期容量は156mAh/g、容量維持率は95%であった。また、交流インピーダンスは13.4Ωであった。

【0034】《実施例3》実施例1において、酸化ニオブ粉末の代わりに酸化タンタル粉末を添加した他は実施例1と同様にして平均粒径7μmの $\text{Li}(\text{Ni}_{0.34}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33})_{0.99}\text{Ta}_{0.01}\text{O}_2$ 粉末を合成した。リーベルト解析の結果、a軸の格子定数

は2.853Å、c軸の格子定数は1.4242Åであった。BET法で求めた比表面積は1.5m²/gであった。また、この活物質粉末の断面についてEPMAにより、粒子内のニッケル、コバルト、マンガン、タンタルについて線分析を行ったところ、ニッケル-コバルト-マンガン相互の比率は一定であったが、タンタルは粒子中心部の存在量が少なく、粒子外側のタンタルの存在量が多いことが分かった。実施例1と同様にして電池性能を評価した結果、初期容量は156mAh/g、容量維持率は94%であった。また、交流インピーダンスは13.0Ωであった。

【0035】《実施例4》実施例1において、酸化ニオブ粉末の添加量を減じた他は実施例1と同様にして平均粒径7μmの $\text{Li}(\text{Ni}_{0.34}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33})_{0.998}\text{Nb}_{0.002}\text{O}_2$ 粉末を合成した。リーベルト解析の結果、a軸の格子定数は2.865Å、c軸の格子定数は1.4244Åであった。BET法で求めた比表面積は1.5m²/gであった。また、この活物質粉末の断面についてEPMAにより、粒子内のニッケル、コバルト、マンガン、ニオブについて線分析を行ったところ、ニッケル-コバルト-マンガン相互の比率は一定であったが、ニオブは粒子中心部の存在量が少なく、粒子外側のニオブの存在量が多いことが分かった。実施例1と同様にして電池性能を評価した結果、初期容量は156mAh/g、容量維持率は93%であった。また、交流インピーダンスは15.1Ωであった。

【0036】《実施例5》実施例1において、硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸マンガンの濃度比を変えた他は実施例1と同様にして球状で平均粒径8μmのニッケル-コバルト-マンガン共沈水酸化物粉末($\text{Ni}/\text{Co}/\text{Mn}$ 原子比=0.375/0.25/0.375)を得た。このニッケル-コバルト-マンガン共沈水酸化物粉末を50℃で大気中で焼成、粉碎し、ニッケル-コバルト-マンガン共沈酸化物粉末を得た。実施例1と同様にして、このニッケル-コバルト-マンガン共沈酸化物粉末と酸化ニオブ粉末と水酸化リチウム粉末とを混合し、大気中90℃で焼成、粉碎して平均粒径7μmの $\text{Li}(\text{Ni}_{0.375}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.375})_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_2$ を合成した。リーベルト解析の結果、a軸の格子定数は2.877Å、c軸の格子定数は1.4248Åであった。BET法で求めた比表面積は1.5m²/gであった。また、この活物質粉末の断面についてEPMAにより、粒子内のニッケル、コバルト、マンガン、ニオブについて、線分析を行ったところ、ニッケル-コバルト-マンガン相互の比率は一定であったが、ニオブは粒子中心部の存在量が少なく、粒子外側のニオブの存在量が多いことが分かった。実施例1と同様にして電池性能を評価した結果、初期容量は154mAh/g、容量維持率は96%であった。また、

交流インピーダンスは13.0Ωであった。

【0037】《比較例1》実施例1において、酸化ニオブ粉末を添加しなかったほかは実施例1と同様にして平均粒径7μmのLiNi_{0.94}Co_{0.03}Mn_{0.03}O₂粉末を合成した。リーベルト解析の結果、a軸の格子定数は2.875Å、c軸の格子定数は14.255Åであった。BET法で求めた比表面積は1.4m²/gであった。実施例1と同様にして電池性能を評価した結果、初期容量は156mAh/g、容量*

*維持率は92%であった。また、交流インピーダンスは17.7Ωであった。

【0038】参考として、上記実施例1〜5および比較例1で測定した比表面積(m²/g)、a軸、c軸の各格子定数(Å)、初期容量(mAh/g)、容量維持率(%)および交流インピーダンス(Ω)を表1に示す。

【0039】

【表1】

	組 成	比表面積 (m ² /g)	格子定数(Å)		初期容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)	交流インピーダンス (Ω) (20°C, 100Hz, 1000g)
			a 軸	c 軸			
実施例 1	LiNi _{0.94} Co _{0.03} Mn _{0.03} O ₂	1.5	2.853	14.235	156	94	12.9
実施例 2	LiNi _{0.94} Co _{0.03} Mn _{0.03} Ti _{0.01} O ₂	1.6	2.854	14.239	156	95	13.4
実施例 3	LiNi _{0.94} Co _{0.03} Mn _{0.03} Ti _{0.02} O ₂	1.5	2.853	14.242	156	94	13.0
実施例 4	LiNi _{0.94} Co _{0.03} Mn _{0.03} Al _{0.01} O ₂	1.5	2.865	14.244	156	93	15.1
実施例 5	LiNi _{0.94} Co _{0.03} Mn _{0.03} Al _{0.02} O ₂	1.5	2.877	14.248	154	96	13.0
比較例 1	LiNi _{0.94} Co _{0.03} Mn _{0.03} O ₂	1.4	2.875	14.255	156	92	17.7

【0040】

【発明の効果】本発明のリチウム含有ニッケル-コバルト-マンガン-金属元素M複合酸化物（Mは周期表第4（4a）族、第5（5b）族から選択される。）を、リ※

20※チウム二次電池の正極活物質として用いることにより、使用可能な電圧範囲が広く、充放電サイクル耐久性が良好であるとともに、容量ならびに安全性が高く、かつ内部抵抗の低い電池が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 藤江 良紀
神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目2番10号
セイミケミカル株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AJ06 AJ12
AK03 AL01 AL02 AL06 AL07
AL12 AM03 AM05 AM07 CJ02
CJ08 CJ28 DJ16 DJ17 HJ02
HJ04 HJ07 HJ14
5H050 AA02 AA07 AA08 AA15 BA16
BA17 CA08 CA09 CB01 CB02
CB07 CB08 CB12 FA12 FA17
GA02 GA10 GA27 HA02 HA04
HA14